

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 37 18 395 A 1

⑯ Int. Cl. 4:

C07D 487/08

B 01 J 21/06

B 01 J 37/28

// (C07D 487/08,
241:00)

⑯ Unionspriorität: ⑯ ⑯ ⑯

09.06.86 US 871939

⑯ Anmelder:

Texaco Development Corp., White Plains, N.Y., US

⑯ Vertreter:

Schupfner, G., Dipl.-Chem. Dr.phil.nat., Pat.-Anw.,
2110 Buchholz

⑯ Erfinder:

Vanderpool, Steven Henry, New Braunfels, Tex., US;
Brader jun., Walter Howe; Yeakey, Ernest Leon;
Nieh, Edward Chung-Yit, Austin, Tex., US

⑯ Katalytisches Verfahren zur Herstellung von Triethylendiamin

Cyclische und acyclische Hydroxyethylethylenpolyamine
werden zu Triethylendiamin umgesetzt unter Einsatz eines
Katalysators aus Zirkonium- oder Titandioxid, an den ca. 0,5
bis ca. 7 Gew.-% Phosphor thermisch-chemisch in Form von
Phosphatbindungen gebunden ist.

DE 37 18 395 A 1

DE 37 18 395 A 1

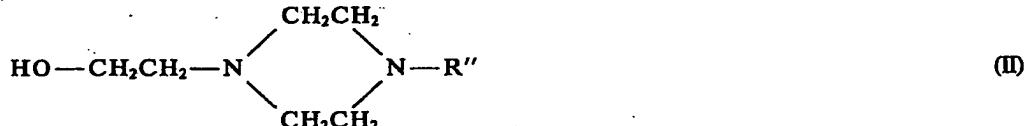
Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Triethylendiamin, dadurch gekennzeichnet, daß eine etwa 5 bis etwa 50 Gew.%ige wäßrige Lösung eines Hydroxyethyl-ethylenpolyamin-Einsatzgutes, das

a. ein acyclisches Hydroxyethyl-ethylenpolyamin der allgemeinen Formel ist

HO—CH₂CH₂—(NH—CH₂CH₂)_n—R, (I)

worin R Wasserstoff, —OH oder —NH₂ und n eine Zahl von 1 bis 2 bedeuten, und/oder
b. ein cyclisches Hydroxyethyl-ethylenpolyamin der allgemeinen Formel



worin R'' Wasserstoff, —CH₂CH₂OH oder —CH₂CH₂NH₂ bedeuten,

20 mit einem Cyclisierungskatalysator bei einer Temperatur von etwa 300°C bis etwa 400°C für eine Zeit in Kontakt gebracht wird, die ausreicht, um einen wesentlichen Teil des Einsatzmaterials umzusetzen, und Aufarbeitung des Reaktionsproduktes,

25 wobei der Katalysator im wesentlichen aus Titandioxid oder Zirkondioxid besteht, die etwa 0,5 bis etwa 7 Gew.% Phosphor thermisch-chemisch in Form von Phosphatbindungen auf der Oberfläche gebunden aufweisen.

30 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung des Einsatzgutes kontinuierlich mit dem Katalysator in pelletierter Form mit einer Raungeschwindigkeit von etwa 0,5 bis etwa 5 Volumen der wäßrigen Lösung pro Stunde und Volumeneinheit Katalysator in Kontakt gebracht wird.

35 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Katalysator eingesetzt wird, der erhalten wurde durch Kochen von Titandioxid- oder Zirkondioxid-Pellets mit einer wäßrigen Lösung von Phosphorsäure oder Polyphosphorsäure bei einer Temperatur von etwa 100°C bis etwa 150°C für etwa 0,5 bis etwa 5 Stunden, anschließender Waschung der behandelten Pellets mit Wasser und Kalzinierung für etwa 2 bis 24 Stunden bei einer Temperatur von etwa 200°C bis etwa 800°C.

40 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung des Reaktionsprodukts mit etwa 5 bis etwa 20 Gew.% Propylenglykol verdünnt und die erhaltene verdünnte, wäßrige Lösung destilliert wird unter Erhalt eines Azeotrops, das im wesentlichen aus Propylenglykol und Triethylendiamin in flüssiger Form besteht.

45 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Einsatzgut Aminoethylethanolamin, Diethanolamin, Hydroxyethylpiperazin oder Bis-hydroxyethylpiperazin oder Gemische davon eingesetzt werden.

60 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Einsatzgut ein Ethoxylationsprodukt von Ethylendiamin, N-Hydroxyethylpiperazin, Piperazin, Aminethylethanolamin oder Gemische davon eingesetzt werden.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein katalytisches Verfahren zur Herstellung von Diazabicyclo[2.2.2]octan(Triethylendiamin). Insbesondere betrifft die Erfindung ein katalytisches Verfahren zur Herstellung von Triethylendiamin aus Hydroxyethylderivaten von cyclischen und acyclischen Ethylenpolyaminen. Insbesondere richtet sich die Erfindung auf den Einsatz von Titandioxid- und Zirkoniumdioxid-Katalysatoren, an deren Oberfläche eine geringe Phosphormenge thermisch-chemisch in Form von Phosphatbindungen gebunden ist. Speziell betrifft die Erfindung ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Triethylendiamin aus Hydroxyethylderivaten cyclischer und acyclischer Ethylenpolyamine, wobei solche Einsatzstoffe über ein Katalysatorbett in einer Reaktionszone geschickt werden und der Katalysator aus Titandioxid- und/oder Zirkoniumdioxid-Pellets besteht, an deren Oberfläche eine geringe Phosphormenge (0,5—7 Gew.-%) thermisch-chemisch in Form von Phosphatbindungen gebunden ist.

Die bei der Durchführung des Verfahrens nach der Erfindung eingesetzten Katalysatoren sind in der EP-Patentanmeldung Nr. 8 33 07 520.3 (veröffentl. 28. Aug. 1984) beschrieben, wobei angegeben ist, daß sie zur Förderung der Umsetzung von Ethylendiamin mit Ethanolamin unter Bildung von im wesentlichen linearen Polyethylenpolyamin-Reaktionsprodukten nützlich sind. Dabei werden auch geringe Mengen cyclischer Produkte gebildet.

Es wurde bereits vorgeschlagen, Triethylendiamin aus einer großen Vielzahl cyclischer und acyclischer Polyethylenpolyamine herzustellen. Z. B. wurde vorgeschlagen, Feststoff-Krackkatalysatoren wie Siliziumdioxid-Aluminimumoxid-Krackkatalysatoren zur Herstellung von Triethylendiamin aus Einsatzstoffen wie Polyethylenpolyaminen (US-PS 29 37 176), Gemischen von Diethanolamin und Ethylendiamin (US-PS 29 77 364), N-Aminoethylpiperazin (US-PS 29 85 658) sowie gemischten Einsatzstoffen wie z. B. einem solchen aus cyclischen und acyclischen Polyethylenpolyaminen wie N-Aminoethylpiperazin und Hydroxyethylpiperazin, Diethylentriamin

und Aminoethylethanolamin (US-PS 32 31 573) zu verwenden. Die US-PS 31 57 657 beschreibt die Herstellung von Triethylendiamin aus N-Aminoethylpiperazin unter Verwendung eines Katalysators aus Wolfram oder eines basisch modifizierten Siliziumdioxid-Aluminiumoxid-Krackkatalysators (US-PS 31 20 526). Die US-PS 30 80 371 zeigt den Einsatz einer organischen Carbonsäure zur Katalyse der Umsetzung von Hydroxyethylpiperazin zu Triethylendiamin.

Die US-PS 32 97 701 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Triethylendiamin, wobei ein geeignetes Einsatzgut wie ein cyclisches oder acyclisches Polyethylenpolyamin (z. B. N-Aminoethylpiperazin, Monoethanolamin etc.) mit einem Phosphat eines spezifizierten Metalls (z. B. Aluminium-, Calcium- oder Eisenphosphat) kontaktiert wird. Ferner wird in der US-PS 31 72 891 der Einsatz von 2-(2-Hydroxyethoxy)ethylamin als Einsatzgut für die Synthese von Triethylendiamin unter Verwendung eines Aluminiumphosphat-Katalysators vorgeschlagen.

Die US-PS 32 85 920 betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Piperazin und Triethylendiamin, wobei N-Aminoethylpiperazin zu Triethylendiamin umgesetzt wird unter Verwendung entweder eines Siliziumdioxid-Aluminiumoxid-Krackkatalysators allein oder eines solchen, der mit Erdalkalimetalloxiden, Alkalimetalloxiden, Zirkoniumdioxid etc, einem Wolframkatalysator oder einem Phosphatsalz wie etwa einem Aluminium- oder Eisen-Phosphatsalz modifiziert ist.

In der US-PS 44 05 784 ist ein Verfahren zur Herstellung von Triethylendiamin aus einem cyclischen oder acyclischen Polyethylenpolyamin beschrieben, wobei der eingesetzte Katalysator Strontiumdiorthophosphat ist. Gemäß der Erfindung wurde nunmehr überraschend gefunden, daß Hydroxyethyllderivate von cyclischen und acyclischen Ethylenpolyaminen mit sehr guten Ausbeuten und Selektivitäten zu Triethylendiamin (TEDA) umsetzbar sind, wenn ein Katalysator verwendet wird, der aus Zirkoniumdioxid oder Titandioxid besteht und an $10\text{--}15\%$ Phosphat thermisch-chemisch in Form von Phosphatbindungen gebunden ist.

Eingesetzte Stoffe

Die Hydroxyethylderivate von cyclischen und acyclischen Ethylenpolyaminen, die als Einsatzstoffe bei der Fertigung brauchbar sind, umfassen Einsatzstoffe mit der folgenden Formel:

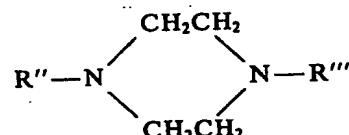


1)

wobei R = H = OH oder = NH₂ und

wobei R = H, -OH oder -NH₂ und n = eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 - 2.

Eine weitere Gruppe von Stoffen, die als Einsatzstoffe brauchbar sind, umfassen cyclische Ethylenpolyamine der folgenden Formel:



10

wobei R" = $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ und

Wobei R' = $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ist
 R'' = $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ oder H_2

Repräsentative Stoffe dieser Gruppe umfassen Verbindungen wie N-Hydroxyethylpiperazin und Bis(N-hydroxymethyl)piperazin.

Derivate der vorstehenden Stoffe mit endständiger Hydroxylgruppe können ebenfalls als Einsatzstoffe bei der Erfindung dienen, wobei diese durch Ethoxylierung eines cyclischen oder acyclischen Polyethylenpolyamins der Formel (I) oder (II) (mit R'' und $R''' = H$) oder eines Gemisches solcher Amine mit ca. 0,5 bis ca. 1,5 Moläquivalent Ethylenoxid pro 1 mol Amin hergestellt werden.

Katalysatoren

Die pelletierten Katalysatorzusammensetzungen der Erfindung werden normalerweise als Katalysatorfestbett in einem kontinuierlichen Reaktionssystem eingesetzt. Bei einem kontinuierlichen Verfahren dieser Art ist die Kontaktzeit der Reaktionsteilnehmer mit dem Katalysator einer der miteinander in Zusammenhang stehenden Faktoren, der vom Fachmann zusammen mit der Temperatur, dem Druck, der Bettgeometrie, der Pelletgröße etc. eingestellt wird, um eine gewünschte Reaktionsgeschwindigkeit und damit einen gewünschten Umsetzungsprozentsatz der Reaktionsteilnehmer zu erzielen. Bei einem kontinuierlichen Verfahren muß die Reaktion nicht zu Ende geführt werden, weil nicht umgesetzte Einsatzgutkomponenten im Kreislauf zum Reaktor rückgeführt werden können.

Es ist üblich, zylindrische Katalysatorpellets zu verwenden, deren Durchmesser im wesentlichen gleich ihrer Länge ist, z. B. mit Durchmessern und Längen im Bereich von ca. 0,794 mm (1/32 inch) bis ca. 9,525 mm (3/8 inch). Es ist zu beachten, daß Form und Abmessungen der Pellets für die Erfindung nicht kritisch sind und vom Fachmann bei der Durchführung des Verfahrens nach der Erfindung Pellets jeder geeigneten Größe und Abmessung eingesetzt werden können.

Bei Verwendung zylindrischer Katalysatorpellets der vorstehend beschriebenen Art kann die Raumgeschwindigkeit innerhalb weiter Grenzen veränderlich sein (z. B. zwischen 0,1 und 5 Gew./h \times Gew.), um eine gewünschte Umsetzungsrate zu erzielen, wie vorstehend erläutert wurde. Normalerweise werden Raumgeschwindigkeiten eingesetzt werden können.

digkeiten von ca. 0,5—2 Gew./h × Gew. angewandt.

Die Katalysatorstandzeit ist ein wesentlicher Faktor bei der Durchführung einer kontinuierlichen Reaktion. Wenn z. B. ein Katalysator leicht zu vergiften ist oder Katalysatorpellets keine guten Struktureigenschaften aufweisen, wird die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens schwerwiegend nachteilig beeinflußt.

Die Katalysatoren nach der Erfindung sind nicht besonders empfindlich gegenüber Vergiftung, so daß dieser Faktor normalerweise kein Problem darstellt. Unter den angewandten Reaktionsbedingungen haben jedoch Amine der eingesetzten und gebildeten Art die potentielle Fähigkeit, die Pellets auszulagern oder ihre strukturelle Integrität anderweitig nachteilig zu beeinflussen. Im Extremfall werden Katalysatorpellets mit guter Anfangsdruckfestigkeit gegen Zusammendrücke und guter Oberflächenhärte sehr schnell zu Feingut reduziert, wenn sie unter den hier angewandten Reaktionsbedingungen eingesetzt werden.

Die pelletierten Katalysatorzusammensetzungen nach der Erfindung werden vorteilhaft in einem kontinuierlichen Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von TEDA aus cyclischen und acyclischen Polyethylenpolyamiden und Derivaten davon, die endständige Hydroxylgruppen aufweisen, eingesetzt. Wie hier aufgezeigt wird, können solche Katalysatorzusammensetzungen über lange Zeiträume eingesetzt werden, ohne daß eine Wiederaufbereitung notwendig ist. Trotzdem besteht die Tendenz, daß im Lauf der Zeit eine langsame Entaktivierung eintritt. Diese kann qualitativ als die zur Aufrechterhaltung einer im wesentlichen konstanten Umsetzungsrate notwendige Temperaturerhöhung bestimmt werden.

Wenn eine Katalysatorzusammensetzung nach der Erfindung deaktiviert oder wenigstens teilweise so weit deaktiviert ist, daß die zur Unterhaltung einer gewünschten Umsetzungsrate notwendige Temperatur als zu hoch angesehen wird, kann der Katalysator ohne weiteres mit Sauerstoff unter kontrollierten Regenerationsbedingungen, wie sie in der US-PS 45 40 822 angegeben sind, wiederaufbereitet werden.

Die Regenerationstemperatur liegt bevorzugt im Bereich von ca. 350°C bis ca. 550°C, speziell im Bereich von 400—500°C. Der Sauerstoff wird in Konzentrationen von 1—20%, Rest ein Inertgas wie Stickstoff, Rauchgas etc., eingesetzt.

Gemäß dem bevorzugten Verfahren wird die Regenerierung mit einem Gemisch aus Sauerstoff und Inertgas eingeleitet, das ca. 1 bis ca. 3% Sauerstoff, Rest Inertgas, enthält. Dieses Sauerstoff-Inertgas-Gemisch wird durch das Katalysatorbett bei einer anfänglich vergleichsweise mäßigen Temperatur von ca. 350°C bis ca. 450°C, vorzugsweise ca. 400 bis ca. 450°C, geschickt. Dies kann als Vorbehandlungsschritt angesehen werden und sollte für die Dauer von ca. 0,5 bis ca. 5 h, z. B. für die Dauer von 1—2 h, fortgesetzt werden. Dann kann die Sauerstoffkonzentration allmählich oder schrittweise auf eine Konzentration von ca. 3% bis ca. 20% Sauerstoff erhöht werden, während die Temperatur erwünschtenfalls auf ca. 400—500°C, z. B. auf ca. 450—500°C, erhöht wird. Die Sauerstoffbehandlung kann in dieser Weise zweckmäßig für ca. 2—10 h durchgeführt werden. Anschließend wird das Katalysatorbett mit einem Inertgas gespült, bis es abgekühlt ist, und ist dann wieder betriebsbereit.

Die Katalysatorzusammensetzungen nach der Erfindung werden hergestellt durch Abscheidung einer Phosphorverbindung auf Titandioxid oder Zirkoniumdioxid; dies ist im einzelnen in der gleichzeitig anhängigen US-Patentanmeldung Serial-Nr. 06/5 64 153 sowie in der EP-Patentanmeldung Nr. 8 33 87 520.3 beschrieben. Titandioxid- oder Zirkoniumdioxid-Pellets können durch Extrudieren oder Verdichten in konventionellen Pelletern unter Einsatz eines Pelletierhilfsmittels wie Graphit hergestellt werden. Es liegt ferner ebenfalls im Rahmen der Erfindung, die Phosphorverbindung auf Titandioxid- oder Zirkoniumdioxidpulver abzuscheiden und anschließend zu pelletieren und zu calcinieren.

Als Phosphorquelle kann jede geeignete wasserlösliche oder flüssige Phosphorverbindung dienen. Der Einfachheit halber wird normalerweise Phosphorsäure verwendet. Es können aber auch andere Phosphorverbindungen verwendet werden, z. B. Phosphorylchlorid (POCl_3), phosphorige Säure, Polyphosphorsäure, Phosphorhalogenide wie Phosphortribromid, Alkylphosphate und Alkylphosphite wie Trimethylphosphat, Triethylphosphat, Trimethylphosphit, Triethylphosphit etc. Auch kann ein Ammoniumhydrogenphosphat wie Diammoniumhydrogenphosphat $(\text{NH}_4)_2\text{H PO}_4$, Dimethylaminohydrogenphosphat $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{PO}_4$, Diethylaminohydrogenphosphat $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}_2\text{PO}_4$ etc. verwendet werden.

Zweckmäßig wird im Normalfall nur eine Chemikalie als Phosphorquelle verwendet (z. B. Phosphorsäure). Gemische aus zwei oder mehr derartigen Reagenzien können aber erwünschtenfalls auch eingesetzt werden.

Bevorzugt wird die Katalysatorzusammensetzung durch Imprägnieren vorgeformter Pellets hergestellt. Ein geeignetes Verfahren besteht darin, die wasserlösliche oder flüssige Phosphorverbindung auf ca. 100—150°C zu erwärmen und ihr dann Pellets in einer Menge zuzugeben, die etwa gleich dem Volumen der erwärmten Flüssigkeit ist. Diese Behandlung sollte für ca. 0,5—5 h fortgesetzt werden. Nach Ablauf dieser Zeit wird das resultierende Gemisch aus Pellets und Flüssigkeit abgekühlt, dekantiert zur Abtrennung von Überschußflüssigkeit und dann mit einer Wassermenge gewaschen, die ausreicht, um nichtadsorbierte Flüssigkeit im wesentlichen vollständig abzutrennen. Falls gewünscht, können Temperaturen oberhalb 150°C angewandt werden, dadurch ergibt sich aber kein besonderer Vorteil.

Es ist zu beachten, daß der auf einem so behandelten Pellet vorhandene Phosphor nicht als elementarer Phosphor vorliegt, sondern eher als Phosphor, der chemisch, eventuell als Oxid, an den Titandioxid- oder Zirkoniumdioxidträger gebunden ist. Dies ergibt sich daraus, daß auch wiederholtes Waschen nicht den gesamten Phosphor entfernen kann. Die genaue Art der Bindung ist aber nicht vollständig klar.

Die an den Träger gebundene Phosphormenge ist eine Funktion der Erwärmung und weiterer Bedingungen des Behandlungsvorgangs und auch eine Funktion der chemischen Identität der als Phosphorquelle eingesetzten Phosphorverbindung. Unter den beispielsweise genannten Behandlungsbedingungen wird die Bindung (d. h. das permanente Anhaften) von wenigstens ca. 0,5 Gew.-% Phosphor an die Pellets bewirkt. Es gibt eine Obergrenze für die Phosphormenge, die an den Träger gebunden wird. Diese Obergrenze ist, wie erwähnt, eine Funktion der Behandlungsbedingungen und der als Phosphorquelle verwendeten Chemikalie. Normalerweise liegt die

Höchstmenge Phosphor, die an die Pellets gebunden werden kann, bei ca. 7 Gew.-%.

Wenn die Pellets mit der Phosphorverbindung bei wenigstens ca. 100°C imprägniert werden, muß die Katalysatorzusammensetzung vor dem Einsatz nicht unbedingt calciniert werden. Die Pellets können aber erwünschentlich vor dem Gebrauch als Vorsichtsmaßnahme und/oder zur weiteren Verbesserung ihrer physischen Eigenschaften calciniert werden. Zweckmäßig werden die Pellets bei ca. 200°C bis ca. 800°C für die Dauer von 2–24 h calciniert; bevorzugt liegt die Temperatur bei ca. 300°C bis ca. 600°C für die Dauer von ca. 4–16 h.

Es können auch andere Verfahren bei der Zugabe von Phosphor zu dem Titandioxid oder Zirkoniumdioxid angewandt werden. Z. B. können die Pellets mit der Phosphorverbindung bei Umgebungstemperaturen oder bei mäßig hohen Temperaturen unter ca. 100°C behandelt werden. Der Katalysator sollte jedoch, wie oben beschrieben, ohne Waschen calciniert werden.

Alternativ kann das Titan- oder Zirkoniumdioxid mit der phosphorhaltigen Verbindung in Pulverform behandelt und das Pulver anschließend pelletiert werden. Wenn die Behandlung bei ca. 100°C oder darüber erfolgt, erreicht man normalerweise eine thermische Aktivierung, so daß eine Calcinierung vor dem Einsatz nicht unbedingt notwendig ist. Bei Anwendung niedrigerer Behandlungstemperaturen ist das Calcinieren vor dem Einsatz normalerweise erwünscht. Die Calcinierung kann vor oder nach der Pelletierung erfolgen. Dabei kann irgendeines der bekannten geeigneten Pelletierverfahren angewandt werden. Z. B. kann das behandelte pulverförmige Titan- oder Zirkoniumdioxid mit Graphit und/oder anderen Bindemitteln vermischt und unter konventionellen Bedingungen verdichtet oder extrudiert werden.

In jedem Fall findet eine In-situ-Calcinierung statt, wenn die pelletierten Katalysatorzusammensetzungen zur Katalyse bei der Umsetzung des cyclischen und/oder acyclischen Polyethylenpolyamin- und/oder Hydroxylendgruppen aufweisenden Derivat-Einsatzguts bei 300–400°C verwendet werden, um das Einsatzgut wenigstens teilweise zu TEDA umzusetzen, wie nachstehend im einzelnen erläutert wird.

Reaktionsbedingungen

Die Umsetzung gemäß der Erfahrung erfolgt unter Verwendung eines Einsatzstoffs nach der Erfahrung, der in Wasser gelöst ist unter Bildung einer ca. 5–50 Gew.-% wäßrigen Einsatzstofflösung, z. B. einer 20 Gew.-% wäßrigen Lösung, die mit einem Katalysator in einem Chargenreaktor oder einem kontinuierlichen Reaktor kontaktiert wird.

Bei Durchführung der Reaktion in einem Chargenreaktor wird der Katalysator bevorzugt in Pulverform eingesetzt, während bei Durchführung einer kontinuierlichen Reaktion der Katalysator bevorzugt in Pelletform eingesetzt wird.

Zweckmäßig läuft die Reaktion bei einer Temperatur von ca. 250–400°C, bevorzugt bei ca. 300–350°C, ab.

Ferner wird die Umsetzung bevorzugt bei Atmosphärendruck durchgeführt. Falls gewünscht, können Über- oder Unterdrücke angewandt werden, dies bietet jedoch keine besonderen Vorteile.

Wenn die Reaktion partienweise durchgeführt wird, liegt die Reaktionsdauer zweckmäßig zwischen ca. 1 und ca. 5 h. Bei Durchführung einer kontinuierlichen Reaktion kann der Einsatzstoff zweckmäßig über ein Katalysatortpelletbett mit einer Raumgeschwindigkeit von ca. 0,1 bis ca. 10 Volumen der wäßrigen Lösung des Amineinsatzes pro Stunde und Pro Volumeneinheit Katalysator geleitet werden; bevorzugt liegt die Raumgeschwindigkeit zwischen ca. 0,5 und ca. 2.

Bei der Anwendung des Verfahrens nach der Erfahrung brauchen weder Ammoniak noch Wasserstoff als Bestandteile des Einsatzguts verwendet zu werden.

Rückgewinnung und Reinigung

Das erfundungsgemäße Produkt, nämlich Triethylendiamin, ist eine Verbindung mit der Formel



Triethylendiamin in Reinform ist ein hygroskopischer kristalliner Feststoff mit einem Schmelzpunkt von ca. 158–160°C. Triethylendiamin ist schwachlöslich in Glykolen wie Ethylen-, Propylen-, Diethylen-, Dipropylen-, glykol etc. Wenn ein wäßriges Reaktionsprodukt, das Triethylendiamin und Propylenglykol enthält, destilliert wird, können das Triethylendiamin und das Propylenglykol über Kopf als ein Triethylendiamin-Propylenglykol-Azeotrop abdestilliert werden, was in der Rückgewinnung eines gereinigten Stoffs in Flüssigform resultiert. Dies bietet den Vorteil, daß es nicht nötig ist, das Triethylendiamin als hygroskopischen kristallinen Feststoff mit allen Verarbeitungsproblemen, die sich bei der Handhabung hygroskopischer kristalliner Feststoffe einstellen, rückgewinnen zu müssen.

Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfahrung.

Beispiele

I. Apparatur und Verfahrensbedingungen

6 Diese Auswertungen wurden in allen Fällen in einem 100-cm³-Reaktor aus rostfreiem 19,05-mm(3/4")-Stahlrohr, der an 3,17-mm(1/8")-Aufgabe- und -Ablaufleitungen mit "Swagelok"-Armaturen angeschlossen war, durchgeführt. Das Reaktorrohr befand sich in einem 7,62 x 7,62 cm (3 x 3") großen Aluminiumblock, der elektrisch von vier 1000-W-Heizbändern beheizt wurde. Die Temperaturregelung erfolgte mit einem thermoelektrischen Regler zur Regelung von an der Außenhaut des Reaktors befestigten Thermoelementen. Das

10 Einsatzgut wurde in das Reaktorsystem mit einer Beckman-110A-L.C.-Pumpe aufgegeben. Aus Sicherheitsgründen wurde eine Druckbegrenzung mittels einer für 1362 kg (3000 lb) ausgelegten Berstscheibenanordnung vorgesehen, obwohl sämtliche Testläufe bei Atmosphärendruck durchgeführt wurden, um bimolekulare Reaktionen zu minimieren. Nachdem das System bei der vorgegebenen Temperatur für mindestens 2,5 h gelaufen war, wurde der Reaktorablauf in einem Glaskolben aufgefangen, und es wurden Proben entnommen.

15 Das Einsatzgut bestand generell aus einer wässrigen Charge im Verhältnis 4 : 1. Z. B. bestand die HEP-Charge aus 4 Gewichtsteilen Wasser und einem Gewichtsteil HEP. Bei den Testläufen, die Stickstoff als Verdünnungsmittel verwendeten, wurde ein anderes Aufgabesystem verwendet, das im einzelnen noch später erläutert wird.

20 Der verwendete Katalysator war aus pelletiertem Titandioxid und Polyphosphorsäure hergestellt. Ca. 2 Gew.-% Phosphor waren thermisch-chemisch daran gebunden, und die Herstellung erfolgte durch Tauchen der vorgeformten Pellets in eine 30% Polyphosphorsäurelösung, gefolgt von Dekantieren und Calcinieren bei 450°C.

25 Die Analyse des Reaktorablaufs erfolgte mit einer OV-17-Säule in einem Hewlett-Packard-5710A-Gaschromatographen. Die Analyse wurde auf wasser- und chargenfreier Basis durchgeführt. Da die Umsetzung von HEP und BisHEP nahezu quantitativ war, lagen die Selektivitäten nahe bei den errechneten Ausbeuten.

25 Versuchsläufe

A. N-Hydroxyethylpiperazin (HEP)-Einsatzgut

30 1. Wasserverdünntes wässriges Einsatzgut

35 Wie vorstehend beschrieben, wurde in den Reaktor eine 20 Gew.-% wässrige HEP-Lösung mit den nachstehenden Ergebnissen aufgegeben. Bei diesem Versuch hat das Wasser die Funktion, bimolekulare Reaktionen noch weiter zu minimieren, die sonst in der Dimerisierung und Polymerisierung des HEP resultieren würden, indem es als inertes Verdünnungsmittel wirkt. In größeren Reaktorsystemen kann Wasser als Wärmetransportmittel erforderlich sein.

40 Die Daten sind in der Tabelle I aufgeführt.

Tabelle I^a

45 TEDA über HEP

Bsp.	Temp. ^b	Ums.	TEDA	PIP	EtPIP	Siedeschwänze ^c
1	298	36	66	3,6	1,3	15
2	311	86	83	4,2	3,4	7
3	320	100	88	5,8	6,0	<1
4	330	100	83	7,1	9,3	<1
5	337	100	75	8,0	13,6	<1

45 a) Die Daten basieren auf der GC-Analyse roher Reaktorabläufe. Die Selektivitäten sind angenäherte Flächen-% auf wasser- und einsatzgutfreier Basis.

50 b) Temperaturen in °C.

c) Hochsiedende sind wahrscheinlich Dimere von HEP.

55 Daraus ergeben sich folgende Auswertungen:

60 1. Erhöhte Temperaturen erhöhen die Bildung von Nebenprodukten und resultieren in einer weiteren Umsetzung eines nichtidentifizierten schwiersiedenden Nebenprodukts unter Bildung von zusätzlichem TEDA, Piperazin und N-Ethylpiperazin.

65 2. Die Selektivität in bezug auf das gewünschte TEDA ist bei der niedrigsten Temperatur, die für eine 100% Umsetzung von HEP erforderlich ist, optimiert.

3. Die schwiersiedenden Nebenprodukte sind anscheinend zu TEDA umsetzbar.

65 2. Mengenbilanz

Der oben angegebene Prozeß lief über Nacht unter Verwendung der in Abschnitt I angegebenen Apparatur

und Verfahrensbedingungen, um eine Mengenbilanz-Auswertung zu erhalten. Es wurde eine Mengenbilanz von 99% durch den Reaktor erzielt. Der Reaktorablauf (bei 320°C abgenommen) war ca. 14% TEDA bzw. eine Molausbeute von 81%. Dieser Ablauf wurde in Anwesenheit von Propylenglykol destilliert. Dabei wurde eine Molausbeute von 74% erzielt.

Insbesondere wurden 1868 g Ablauf erhalten, der ca. 257 g TEDA enthielt. Dieser Wert wurde durch GC-Analyse erhalten, wobei ein Korrekturfaktor angewandt wurde, der von einem ca. 15% TEDA in Wasser enthaltenen Standard abgeleitet wurde. 600 g Propylenglykol wurde dem Reaktorablauf vor der Destillation zugefügt, um ein TEDA/PG-Azeotrop zu erhalten und dadurch die Destillation von festem TEDA auszuschließen. Das TEDA/PG-Azeotrop hatte ein Gewichtsverhältnis von 1 : 2. Es wurden 600 g PG eingesetzt unter Erhalt eines Überschusses von ca. 20% und zur Sicherstellung eines flüssigen Kopfprodukts.

Mengenbilanz-Destillation				
Schnitt 1	bis 185°C	sehr wenig TEDA	5 g	
Schnitt 2	185–188°C	PG mit etwas TEDA	10 g	15
Schnitt 3	188–191°C	33 % TEDA in PG	202 g	
Bodenprod.		etwas TEDA	5 g	
Betriebsinhalt			15 g	
Insgesamt				237 g

B. Rohe HEP-Einsatzstoffe

Die nachstehend erläuterten Einsatzstoffe wurden in einem Hochdrucklabor hergestellt durch Aufschließen der benötigten Menge Ethylenoxid (EO) in einer wäbrigen Lösung von Piperazin (PIP) bei 90–100°C für 2 h. Die organischen Substanzen wurden auf eine 20 Gew.-% Lösung mit destilliertem Wasser verdünnt, und Testläufe wurden unter Anwendung der Apparatur und Verfahrensbedingungen gemäß Abschnitt I durchgeführt. Die GC-Analyse der rohen Reaktorabläufe ist in der Tabelle II angegeben.

Tabelle II^a

TEDA über rohes HEP

Bsp.	Addukt ^b	TEMP ^c	Ums. (%) HEP	BisHEP	Selekt. (%) TEDA	PIP	EtPIP	
6	0,5:1	290	54	59	78	20	—	
7	0,5:1	296	72	—	78	20	—	
8	0,5:1	300	76	79	78	19	1	
9	0,5:1	306	88	100	79	18	1	
10	0,5:1	310	92	100	78	15	2	
11	0,5:1	315	97	100	77	16	2	
12	0,5:1	320	99	100	77	14	3	
13	0,5:1	325	100	100	76	10	4	
14	1:1	291	50	65	91	7	1	40
15	1:1	300	66	79	89	8	1	
16	1:1	305	79	91	89	7	1	
17	1:1	310	87	95	86	6	2	
18	1:1	315	95	100	84	9	2	
19	1:1	320	98	100	80	10	3	50
20	1:1	324	99	100	81	10	4	
21	1,5:1	300	74	88	92	3	3	
22	1,5:1	305	82	93	92	3	3	
23	1,5:1	310	92	97	88	3	3	
24	1,5:1	315	97	100	88	4	3	55
25	1,5:1	320	99	100	84	5	4	
26	1,5:1	325	99	100	84	6	5	

a) Die Daten basieren auf der GC-Analyse roher Reaktorabläufe. Die Selektivitäten sind ungefähre Flächen-% auf wasser- und einsatzgutfreier Basis.

b) Addukte sind Mol EO / Mol Piperazin.

c) Temperatur in °C.

Aus den vorliegenden Daten ergeben sich folgende Trends:

1. BisHEP ist stärker als HEP.
2. Ein erhöhter EO-Gehalt des Einsatzguts vermindert den PIP-Anteil im Reaktorablauf.
3. In allen Fällen nimmt die Bildung von N-Ethylpiperazin-Nebenprodukt mit zunehmender Umsetzungstemperatur zu.

4. In allen Fällen ist die TEDA-Ausbeute nahe 320°C optimiert, wobei die Umsetzung nahe bei 100% liegt.

C. Bis(N-hydroxyethyl)piperazin(BisHEP)-Einsatzgut

5 Rekristallisiertes BisHEP wurde als Einsatzgut für die Herstellung von TEDA unter Anwendung der Apparatur und Verfahrensbedingungen von Abschnitt I bestimmt. Wie oben erläutert, wurde in den Reaktor eine wässrige Lösung (20 Gew.-%) aufgegeben. Die Ergebnisse sind in der Tabelle III angegeben.

10 Tabelle III^a

TEDA über BisHEP

Bsp.	Temp. ^b	Ums.	TEDA	PIP	EtPIP
15	27	300	70	90	2
	28	305	74	90	2
	29	310	85	90	3
	30	315	88	87	3
20	31	320	83	92	4
	32	325	98	83	2

25 a) Diese Daten basieren auf der GC-Analyse roher Reaktorabläufe. Die Selektivitäten sind ungefähre Flächen-% auf wasser- und einsatzgutfreier Basis.

b) Temperatur in °C.

30 Im Gegensatz zu den in der Tabelle II aufgeführten Daten betrug die BisHEP-Umsetzung nur 98% bei 325°C. Diese scheinbare Aktivitätsabnahme ist vermutlich durch Ungenauigkeiten der GC-Analyse bedingt. In Fällen, in denen BisHEP-Konzentrationen niedrig beginnen, kann z. B. eine Umsetzung von 75% die Konzentration von BisHEP unter nachweisbare Pegel fallen lassen, was in einer rechnerischen 100% Umsetzung resultiert. Dies ist vermutlich der Grund für die scheinbare hohe Aktivität in den niedrigen EO/PIP-Addukten.

35 Unter Anwendung der gleichen, oben angegebenen Verfahrensbedingungen wurde ein rohes BisHEP-Einsatzgut wie oben unter I beschrieben getestet. Der Einsatz wurde als EO/HEP-Addukt im Verhältnis 1 : 1 hergestellt; es ist zu erwarten, daß dies äquivalent einem EO/PIP-Addukt im Verhältnis 2 : 1 ist.

35 Bei 320°C lag die Umsetzung bei ca. 96% mit einer TEDA-Selektivität von 89%.

D. Ethoxyliertes rohes Polyethylenpolyamin-Einsatzgut

40 Es wurde eine Mischung hergestellt zur Simulation eines rohen Aminoethylethanolamin(AEEA)-Materials, das durch Entspannungsverdampfen eines Guts aus einem Rückstandsstrom einer Ethylen diaminanlage erhalten wird. Die (gewichtsmäßige) Zusammensetzung dieser Mischung war 88% AEEA, 4% DETA, 4% AEP und 4% HEP. Diese Mischung wurde dann mit verschiedenen Äquivalenten von EO ethoxyliert. Das Einsatzgut bestand aus einer 20 Gew.-% wässrigen Lösung dieses ethoxylierten Materials, und die Testläufe wurden wie in Abschnitt I angegeben durchgeführt. Die Selektivitätsdaten bei Anwendung dieses Einsatzguts sind in der Tabelle IV angegeben.

45 Tabelle IV^a

TEDA über ethoxyliertes Amin C-1

Bsp.	Addukt	Ums. ^c	Temp. ^b	TEDA	PIP	EtPIP
50	33	1:1	>95 %	320	61 %	10 %
55	34	1:1	>99 %	330	70 %	9 %
	35	1,5:1	>83 %	330	63 %	5 %

60 a) Die Daten basieren auf der GC-Analyse roher Reaktorabläufe. Die Selektivitäten sind ungefähre Flächen-% auf wasser- und einsatzgutfreier Basis.

b) Temperatur in °C.

c) Die Umsetzungen sind angenähert und basieren auf dem HEP- und BisHEP-Gehalt.

65 Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß die TEDA-Selektivität bei Anwendung dieses Einsatzgemischs erheblich geringer als die übrigen erläuterten Alternativen ist. Bei dieser Methode wird allerdings ein relativ kostengünstiges Einsatzmaterial verwendet.

E. Ethoxyliertes Ethylendiamin-Einsatzgut (EO/EDA, 2 : 1)

Bei einer weiteren Modifikation wurde als Quelle für den TEDA-Vorläufer ein 2 : 1-Molverhältnis von EO/EDA angewandt. Dieses Material sollte ähnlich dem ethoxylierten rohen AEEA (Amin C-1 von Beispiel B) sein. Dieser Versuch wurde wie unter I beschrieben durchgeführt, wobei als Einsatzgut eine 20% Lösung verwendet wurde. Die für eine nahezu vollständige Umsetzung erforderliche Temperatur betrug 340°C gegenüber ca. 320°C für die HEP-Einsatzstoffe. Die TEDA-Selektivität bei dieser Temperatur betrug 60%. Die hauptsächlichen Nebenprodukte waren immer noch PIP und EtPIP.

F. Diethanolamin (DEA)-Einsatzgut

10

Diethanolamin wurde als Einsatzgut zur Herstellung von TEDA verwendet. Im ersten Schritt findet eine bimolekulare Cyclisierung zu BisHEP statt. Das BisHEP reagiert dann wie in den vorstehenden Beispielen unter Bildung von TEDA. Die Ausbeute bei dieser Methode ist sehr gering infolge von durch Nebenreaktionen bedingten Verlusten. Dies weist darauf hin, daß die ursprüngliche Bildung von BisHEP sehr geringe Selektivität zeigt, da die anschließende Cyclisierung von BisHEP in hohe Selektivität geht. Bei 320°C war die Umsetzung von DEA 95%, während die TEDA-Selektivität nur 40% betrug.

Langzeit-Auswertungen der Katalysatorstabilität

20

G. HEP-Verfahren

Es wurde eine 1000-h-Katalysatorauswertung mit 20% Konzentration von wäßrigem HEP durchgeführt, um die Aktivitäts-/Selektivitäts-Stabilität im Langzeiteinsatz zu bestimmen. Der Ablauf des Tests war mit dem in I beschriebenen identisch. Bei diesem Versuch war die für eine 99% Umsetzung von HEP benötigte Anfangstemperatur 330°C; die TEDA-Selektivität betrug 74%. Nach 800 h betrug die Umsetzung 99% mit einer TEDA-Selektivität von 72% bei einer Betriebstemperatur von 340°C. Nach 1000 h betrug die Umsetzung 97% mit einer TEDA-Selektivität von 67% bei einer Betriebstemperatur von 345°C. Dies ist ein mäßiger Aktivitäts- und Selektivitätsverlust, der in den letzten paar hundert Betriebsstunden eintritt. Eine Regeneration des Katalysators wurde nicht versucht.

25

30

H. Ethoxyliertes Piperazin-Einsatzgut (EO/PIP 1,5 : 1)

Eine wäßrige 4 : 1-Verdünnung von rohem HEP wurde für diese Auswertung hergestellt. Das Material enthielt 25% Wasser, und zwar vermutlich durch den Einsatz von Piperazin-Eutektikum, das bei der Herstellung dieses Addukts gebildet wurde. Dieses Einsatzgut enthielt 25% PIP, 61% HEP und 14% BisHEP auf wasserfreier Basis und bei Durchführung entsprechend I. Wie bei den reinen HEP verwendenden Versuchen ergibt sich eine Nettoproduktion von Piperazin. Anfangs betrug die Selektivität auf piperazineinsatzfreier Basis für PIP, EtPIP und TEDA 7%, 11% bzw. 80%; bei 333°C erfolgte eine Umsetzung von 99%. Nach 1000 h wurde eine Umsetzung von 99% bei 340°C erhalten; die Selektivitäten waren 4%, 19% bzw. 69%.

35

40

I. Hydroxyethylidihydrotriamin

Eine 20% wäßrige Lösung von rohem Hydroxyethylidihydrotriamin wurde in der in I beschriebenen Weise ausgewertet. Der Test lief bei 310°C bei Atmosphärendruck und einer Raum-Volumengeschwindigkeit von 1 ab. Auf Einsatzgutfreier Basis war die Produkt-Selektivität wie folgt:

45

AEP	49,6%
PIP	11,6%
TEDA	16,1%.

50

Die Umsetzung des Einsatzguts lag bei 95,6%.

Bei 290°C lag die Umsetzung des Einsatzguts bei 65,8%, und die Selektivitäten waren wie folgt:

55

AEP	65,3%
PIP	3,8%
TEDA	7,3%.

60

65

— Leerseite —